

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-167357

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/40  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-369110

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2001

(72)Inventor : NITTA KAZUYUKI  
SHIMATANI SATOSHI  
MASUJIMA MASAHIRO

## (54) FINE RESIST PATTERN FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a resist pattern with a small variation of resist pattern size per unit temperature suitable for a thermal flow process, high intrasurface uniformity in the resulting resist hole pattern size and excellent section shape.

SOLUTION: In a resist pattern forming method in which a resist pattern formed by applying selective exposing and developing consecutively to a positive resist film disposed on a substrate, is subjected to the thermal flow treatment to reduce the pattern size, (a) the positive resist comprises a positive resist composition comprising (A) a resin component having alkali solubility increased by an acid, (B) a compound which generates an acid upon irradiation with a radiation, (C) a compound having at least two vinyl ether groups which react with the resin component (A) upon heating to form cross-linkage and (D) an organic amine and (b) the thermal flow treatment is carried out by heating the resist pattern two or more times within the temperature range of 100-200° and the latter heating temperature is made equal to or higher than the former heating temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the resist pattern formation approach of making the resist pattern which performs alternative exposure processing and a development to the positive-resist film prepared on the substrate one by one, was made forming them in it, and was obtained micrifying by performing thermal flow processing (\*\*) — the resinous principle to which the solubility over alkali increases with the (A) acid as said positive resist — (B) The compound which generates an acid by the exposure of a radiation, the compound which has at least two vinyl ether radicals which react with a resinous principle (A) with (C) heating, and form bridge formation, And the thing for which the positive-resist constituent which consists of a (D) organic amine is used, And it is the detailed resist pattern formation approach which carries out by heating the (b) aforementioned thermal flow processing 2 times or more than it in a 100-200-degree C temperature requirement, and is characterized by choosing next heating temperature identically to front heating temperature more highly than it.

[Claim 2] The detailed resist pattern formation approach according to claim 1 that the contents of the (C) component in (\*\*) and the (D) component are per (A) component 100 mass section, the (C) component 0.1 – 25 mass sections, and the (D) component 0.01 – 1 mass section.

[Claim 3] The detailed resist pattern formation approach according to claim 1 or 2 which sets heating time at each time in (b) as for 30 – 270 seconds.

[Claim 4] The detailed resist pattern formation approach according to claim 1, 2, or 3 that the 1st time controls the amount of resist pattern dimensional changes per unit temperature by heating so that 15nm [ degree C ] /or less and 2nd henceforth may become [ degree C ] in 3-10nm /, and it performs it.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-167357

(P2003-167357A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コード(参考)	
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1	2 H 0 2 5
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R	5 F 0 4 6
			5 7 0	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2001-369110(P2001-369110)	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成13年12月3日(2001.12.3)	(72)発明者	新田 和行 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	嶋谷 聡 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(74)代理人	100071825 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微細レジストパターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 サーマルフロープロセスに適合した単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量が小さく、得られるレジストホールパターンサイズの面内均一性が高く、かつ断面形状の優れたレジストパターンを形成させる。

【解決手段】 基板上に設けたポジ型レジスト膜に、選択的露光処理及び現像処理を順次施して形成させて得たレジストパターンにサーマルフロー処理を行って微小化させるレジストパターン形成方法において、(イ)前記ポジ型レジストとして、(A)酸によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)加熱により樹脂成分

(A)と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物、及び(D)有機アミンからなるポジ型レジスト組成物を用い、及び(ロ)前記サーマルフロー処理を100～200℃の温度範囲内で2回又はそれ以上加熱することにより行い、かつ、後の加熱温度は前の加熱温度と同一又はそれよりも高く選ぶ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けたポジ型レジスト膜に、選択的露光処理及び現像処理を順次施して形成させて得たレジストパターンにサーマルフロー処理を行って微小化させるレジストパターン形成方法において、(イ)前記ポジ型レジストとして、(A)酸によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)加熱により樹脂成分

(A)と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物、及び(D)有機アミンからなるポジ型レジスト組成物を用いること、及び(ロ)前記サーマルフロー処理を100～200℃の温度範囲内で2回又はそれ以上加熱することにより行い、かつ、後の加熱温度は前の加熱温度と同一又はそれよりも高く選ぶことを特徴とする微細レジストパターン形成方法。

【請求項2】 (イ)における(C)成分及び(D)成分の含有量が、(A)成分100質量部当り、(C)成分0.1～25質量部、(D)成分0.01～1質量部である請求項1記載の微細レジストパターン形成方法。

【請求項3】 (ロ)における毎回の加熱時間を30～270秒間とする請求項1又は2記載の微細レジストパターン形成方法。

【請求項4】 加熱による単位温度当りのレジストパターン寸法変化量を、第1回目が15nm/℃以下、第2回目以降が3～10nm/℃になるように抑制して行う請求項1、2又は3記載の微細レジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サーマルフロープロセスを用いて微小化させる微細レジストパターンの作成方法についての改良、さらに詳しくいえば、サーマルフローの際の単位温度当りのレジストパターンの寸法変化を小さくし、レジストパターンサイズのコントロールを高精度で行いうるように改良した方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ICやLSIのような半導体デバイスやLCDのような液晶デバイスの製造には、光のような放射線を用いたリソグラフィ技術が利用されているが、この場合、その解像力は、使用する放射線の波長と投影光学系の開口数(NA)により左右される。

【0003】そして、近年、デバイスの微細化への要求が高まるに従って、使用する放射線は、i線(365nm)からKrFエキシマレーザー光(248nm)やArFエキシマレーザー光(193nm)へと短波長化する方向に進んでおり、それに伴って投影光学系の開口数を大きくするための研究がなされているが、開口数を大きくしても焦点深度が小さくなるため、開口数の拡大による解像力にも限度がある。

【0004】一方、リソグラフィ法におけるレジストパターンの微細化手段として、最近、レジスト膜に像形成露光及び現像処理を施したのち、得られたレジストパターンを加熱処理してフローさせ、現像後のレジストパターンサイズより小さいサイズのレジストパターンを形成させる、いわゆるサーマルフロープロセスが提案されている(特開2000-188250号公報、特開2000-356850号公報)。

【0005】このサーマルフロープロセスは既存のレジスト材料を用いて微細化することができるという長所を有するが、現像後のレジストパターンを熱でフローさせるため、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を厳密にコントロールしなければならないため、これに適合した性質をもつレジスト組成物が必要となる。

【0006】このようなものとして、これまで少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物を配合した化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案されているが(特開平9-274320号公報)、このものは解像性が向上するという長所がある反面、パターンの断面形状がテーパー状になるという欠点がある。

【0007】その後、サーマルフロープロセスを適用する際の単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量をコントロールするとともに、ハーフトーン位相シフトマスクを用いたリソグラフィ法によりレジストパターンを形成する際に生じるディンプルを抑制しうる微細レジストホールパターン形成方法として、(A)酸によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)加熱により樹脂成分(A)と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物及び(D)有機アミンからなるポジ型レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成させ、このレジスト膜にハーフトーン位相シフトマスクを介して放射線を照射後、アルカリ現像して得たレジストパターンを加熱し、レジストパターンサイズを縮小させる方法が提案されたが(特願2000-353509号)、この方法によっても、サーマルフローの際の単位温度当りのレジストパターン寸法変化量を厳しく抑制し、しかも良好な断面形状をもつレジストパターンを得ることや1枚の基板上に形成される複数のホールレジストパターンがサーマルフローの際に加熱誤差によりホールサイズにバラツキを生じることを抑制することは困難であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情のもとで、サーマルフロープロセスに適合した単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量が小さく、得られるレジストホールパターンサイズの面内均一性が高く、かつ断面形状の優れたレジストパターンを形成させることを目的としてなされたものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、サーマルフロープロセスを用いて微細レジストパターンを形成させる方法について種々研究を重ねた結果、特定の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いるとともにサーマルフロー処理を複数回の加熱で行うことにより、サーマルフローの際の単位温度当りのレジストパターン寸法変化を小さくして、レジストパターンサイズの厳密なコントロールを可能にし、トレンチ又はホール形状が均一で、レジストパターンの断面形状の良好な微細レジストパターンを製造し得ることを見出し、この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

【0010】すなわち、本発明は、基板上に設けたポジ型レジスト膜に、選択的露光処理及び現像処理を順次施して形成させて得たレジストパターンにサーマルフロー処理を行って微小化させるレジストパターン形成方法において、(イ)前記ポジ型レジストとして、(A)酸によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂成分、

(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)加熱により樹脂成分(A)と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物、及び(D)有機アミンからなるポジ型レジスト組成物を用いること、及び(ロ)前記サーマルフロー処理を100～200℃の温度範囲内で2回又はそれ以上加熱することにより行い、かつ、後の加熱温度は前の加熱温度と同一又はそれよりも高く選ぶことを特徴とする微細レジストパターン形成方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、基板上のポジ型レジスト膜の形成に、(A)酸によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)加熱により樹脂成分(A)と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物、及び(D)有機アミンからなるポジ型レジスト組成物を用いることが必要である。

【0012】この(A)成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂の例としては、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位を含むヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体などのK<sub>r</sub>F用ポジレジストで用いられている公知の樹脂、酸解離性基を有する多環式炭化水素基を主鎖又は側鎖に有する非芳香族性樹脂のようなA<sub>r</sub>F用ポジレジストに用いられている公知の樹脂などを挙げることができるが、特に低温ベーク用のK<sub>r</sub>Fエキシマレーザ用レジストとしては、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体が好ましい。なお、前記のヒドロキシスチレン単位は、ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン

単位であってもよい。

【0013】この酸解離性溶解抑制基で水酸基の水素原子が置換されたヒドロキシスチレン単位又は同様に置換されたヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位により、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により溶解抑制基が脱離し、フェノール性水酸基に変化する。このようにして、露光前はアルカリ不溶性であった樹脂が露光後はアルカリ可溶性に変化する。

【0014】ヒドロキシスチレン又はヒドロキシ $\alpha$ -メチルスチレン単位は、アルカリ可溶性を付与するものである。ヒドロキシル基の位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が最も好ましい。

【0015】前記の酸解離性溶解抑制基としては、これまで化学増幅型のK<sub>r</sub>F用又はA<sub>r</sub>F用レジスト中の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する成分において、酸解離性溶解抑制基として提案されているものの中から任意に選ぶことができる。これらの中で第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基、アルコキシアルキル基、1-アルキルモノシクロアルキル基及び2-アルキルポリシクロアルキル基の中から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0016】第三級アルキルオキシカルボニル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などを、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基などを、第三級アルキル基の例としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などを、環状エーテル基の例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などを、アルコキシアルキル基の例としては、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基などを、1-アルキルモノシクロアルキル基の例としては、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基のような第三級炭素原子に結合する2個のアルキル基が連結して1つの環状基を形成する1-低級アルキルシクロヘキシル基を、2-アルキルポリシクロアルキル基の例としては、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基のような第三級炭素原子に結合する2個のアルキル基が連結して多環式炭化水素基を形成する2-低級アルキルアダマンチル基などを挙げることができる。

【0017】特に、質量平均分子量2000～30000で分散度1.0～6.0の範囲のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-

10

20

30

40

50

ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-エトキシエチル基及び1-メトキシプロピル基の中から選ばれる酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン共重合体が好適である。

【0018】中でも、解像性、レジストパターン形状に優れることから、(A)成分として(a<sub>1</sub>)tert-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン単位10~60モル%、好ましくは10~50モル%を含む、質量平均分子量2000~30000、好ましくは5000~25000、分散度1.0~6.0、好ましくは1.0~4.0のヒドロキシスチレン共重合体と、(a<sub>2</sub>)アルコキシアルキルオキシスチレン単位10~60モル%、好ましくは10~50モル%を含む、質量平均分子量2000~30000、好ましくは5000~25000、分散度1.0~6.0、好ましくは1.0~4.0のヒドロキシスチレン共重合体との質量比10:90ないし90:10、好ましくは10:90ないし50:50の範囲の混合物が好ましい。

【0019】また、(a<sub>3</sub>)テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位10~60モル%、好ましくは10~50モル%を含む、質量平均分子量2000~30000、好ましくは5000~25000、分散度1.0~6.0、好ましくは1.0~4.0のヒドロキシスチレン共重合体と、上記の(a<sub>2</sub>)の共重合体との質量比が10:90ないし90:10、好ましくは10:90ないし50:50の範囲の混合物も適している。

【0020】また、(a<sub>4</sub>)tert-ブトキシスチレン単位10~60モル%、好ましくは10~50モル%を含む、質量平均分子量2000~30000、好ましくは5000~25000、分散度1.0~6.0、好ましくは1.0~4.0のヒドロキシスチレン共重合体と、上記の(a<sub>2</sub>)の共重合体との質量比が10:90ないし90:10、好ましくは10:90ないし50:50の範囲の混合物も適している。

【0021】また、高温ベーク用のKRFエキシマレーザー用レジストの(A)成分としては、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体が好ましい。この(A)成分における酸解離性基は前記したものから選択されるが、特にtert-ブチル基のような第三級アルキル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基のような1-低級アルキルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基のような2-低級アルキルポリシクロアルキル基が好ましい。

【0022】中でも、解像性、レジストパターン形状及び耐エッチング性に優れることから、質量平均分子量2000~30000、好ましくは5000~25000、分散度1.0~6.0、好ましくは1.0~4.0のヒドロキシスチレン単位40~80モル%、好ましく

は50~70モル%、スチレン単位10~40モル%、好ましくは15~30モル%及び酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位2~30モル%、好ましくは5~20モル%の範囲が好ましい。前記のヒドロキシスチレン単位とスチレン単位はヒドロキシ-α-メチルスチレン単位とα-メチルスチレン単位であってもよい。

【0023】なお、低温ベーク用とは、プレベーク及び後加熱露光(PEB)の温度がそれぞれ90~120℃、好ましくは90~110℃の間であり、高温ベーク用とは、プレベーク及び後加熱露光(PEB)の温度がそれぞれ110~150℃、好ましくは120~140℃の間から選択される温度で施されるものである。

【0024】次に(B)成分の放射線の照射により酸を発生する化合物としては、これまで化学増幅型ポジ型レジスト組成物において酸発生剤として用いられていた公知の化合物の中から任意に選ぶことができ、特に制限はない。このような酸発生剤としては、例えばジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、スルホン酸エステル類、オニウム塩類、ベンゾイントシレート類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類などが挙げられるが、これらの中でジアゾメタン類及び炭素数1~15のハロゲンアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類が好適である。

【0025】このジアゾメタン類の例としては、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどがあり、炭素数1~15のハロゲンアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどがある。

【0026】この(B)成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100質量部に対し、通常1~20質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が1質量部未満では像形成ができにくいし、20質量部を超える

【0027】本発明においては、(C)成分として架橋性の少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物を含有させることが必要であるが、このものはレジスト基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を形成する際、基材樹脂成分と熱架橋するものであればよく、特に制限はない。特に好ましいのは(C)成分は、アルキレングリコールやジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールやトリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ペンタグリコールなどの多価アルコールの少なくとも2個の水酸基をビニルエーテル基で置換した化合物である。

【0028】このようなものとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどを挙げることができる。これらの中で特に好ましいのはシクロヘキサジメタノールジビニルエーテルのような脂環式基を有するアルキレングリコールのジビニルエーテルである。

【0029】この(C)成分の架橋性の少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.1~25質量部の範囲で選ばれ、好ましくは1~15質量部である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0030】(イ)工程で用いるポジ型レジスト組成物の(D)成分の有機アミンは、(C)成分が架橋性であるため、ポジ型レジスト組成物を溶液として塩基性とし、安定化させるために配合されるもので、第二級又は第三級脂肪族アミンが好ましい。このようなものとしては、例えばジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどがある。これらの中で好ましいのは、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどのジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンである。

【0031】この(D)成分の有機アミンは、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01~1質量部、好ましくは0.05~0.7質量部の範囲で用いら

れる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】このポジ型レジスト組成物は、その使用に当って、上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンなどの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0033】この組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0034】本発明方法においては、所望に応じ、基板とレジスト膜の間に無機又は有機系反射防止膜を設けることができる。これにより解像性が一段と向上し、設けられた各種薄膜(SiN、TiN、BPSGなど)が基板の影響を受けることにより、不良なレジストパターン形状をもたらす、いわゆる基板依存性が抑制される。この無機反射防止膜としてはSiONなどが、有機反射防止膜としては、SWKシリーズ(東京応化工業社製)、DUVシリーズ(ブリューワサイエンス社製)、ARシリーズ(シップレー社製)などが挙げられる。

【0035】次に、本発明方法において、基板上にポジ型レジスト膜を設けるのは、公知のレジストパターン形成方法と同様にして行うことができる。すなわち、シリコンウエーハのような支持体上に、又は必要に応じ反射防止膜を設けた支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥してレジスト膜とする。

【0036】次に、本発明方法における選択的露光処理及び現像処理は、これまで知られている通常のレジストパターン形成の場合と全く同様にして行うことができる。すなわち、選択的露光処理は、ポジ型レジスト膜に所定のパターンマスクを通して放射線を照射する。この放射線としては、例えば紫外線、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなどが用いられる。このようにして選択的露光処理により、潜像が形成されたなら

ば、露光後のポジ型レジスト膜を加熱処理したのち、0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いて露光部分を洗い去り現像する。

【0037】本発明においては、このようにして現像処理して得たレジストパターンにサーマルフロー処理を施すことが必要である。このサーマルフロー処理は、2回又はそれ以上、好ましくは2回又は3回加熱することによって行われる。この場合、回数を多くした方が単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量が小さくなるため好ましいが、回数が増えると工程数が増えるためスループットが悪化する。この加熱は、100～200℃、好ましくは110～180℃の範囲から選択され、第2回目以降の加熱は第1回目の加熱と同温度又はそれ以上とする必要がある。

【0038】本発明方法において加熱を2回以上行うのは、最初の加熱で、ポジ型レジスト中の(C)成分による架橋形成を行って、形成されたレジスト膜のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を高くし、第2回目以降の加熱で目的とするレジストパターンサイズの縮小を行わせるためである。

【0039】このように、第1回目の加熱により形成されたレジスト膜は熱変化量が小さいものへ変化するため、第2回目以降の加熱では、単位温度当りのレジストパターン寸法変化量が小さくなる。同時にこれらの加熱によりレジストパターンの断面形状を現像後はテーパー形状であっても矩形に近づけることができる。第1回目の加熱だけで目的とするレジストパターンまで縮小させるとレジストパターンサイズの変化量が大きく、得られたレジストパターンサイズの面内の均一性が悪化する。好適な加熱温度は、レジスト膜の組成に依存するが、それぞれ独立して110～180℃の範囲内である。

【0040】本発明方法の好適な実施態様は、(A)成分として一部の水酸基の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンと一部の水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物又は一部の水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンと一部の水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を用い、かつサーマルフロー処理を120～150℃の範囲における第1回加熱と130～160℃の範囲における第2回加熱により行った場合である。

【0041】この場合の加熱時間は、スループットに支障がなく、所望のレジストパターンサイズが得られる範囲であればよく、特に制限はないが、通常の半導体素子の製造ライン工程から判断すれば、各加熱ごとに30～270秒、好ましくは60～120秒程度である。

【0042】本発明方法における単位温度当りのレジストパターン寸法変化量は、以下のようにして求められ

る。すなわち、現像後、例えば200nmのレジストパターンを有するウエーハを10枚準備し、124～140℃まで2℃刻み(9ポイント)の各温度で90秒間加熱する。それにより各温度でレジストパターンがそれぞれ縮小する。その温度と縮小したレジストパターンサイズの関係レジストパターンの寸法変化量を縦軸に、温度変化を横軸とし、グラフ化する。その後、ターゲットのレジストパターンサイズ、例えば150nm近辺で、レジストパターンの変化量(nm)をそれに対応する温度変化量(℃)で除することにより算出できる。レジスト膜厚は、1000nm以下であれば、寸法変化量にあまり大きな影響は与えない。このレジスト膜厚としては1000nm以下、特に400～850nmが好ましい。薄くなるほど、解像性が高くなり、またフローレートも2～15nm/℃の範囲内となる傾向があるので、レジスト膜厚は薄い方が好ましい。

【0043】本発明方法においては、第1回目の熱によるレジストパターン寸法変化量を15nm/℃以下、第2回目以降の加熱によるレジストパターン寸法変化量を3～10nm/℃になるように選んで行うのが好ましい。

【0044】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、各例中に示すポジ型レジスト組成物の諸物性は以下の方法により求めたものである。

【0045】(1)感度：調製したレジスト組成物をスピンナーを用いて反射防止膜SWK-EX2(東京応化工業株式会社製)が120nmの膜厚に設けられたシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚500nmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置FPA-3000EX3(キャノン社製)を用いて、ハーフトーン位相シフトマスクを介してKrFエキシマレーザーを1mJ/cm<sup>2</sup>ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間の後加熱露光(PEB)を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定した。

【0046】(2)レジストパターン形状1(現像直後)：上記(1)と同様の操作により得た口径250nmのレジストホールパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察し、その形状を、基板底部まで垂直なホールパターンをA、テーパー形状をBとして評価した。

【0047】(3)レジストパターン形状2(サーマルフロー後)：上記(1)と同様の操作により得た口径250nmのレジストホールパターンをサーマルフロー処理した後、SEM(走査型電子顕微鏡)により観察し、その形状を、基板底部まで垂直なホールパターンをA、



不良なパターンをBとして評価した。

【0048】(4) 解像度：上記(1)と同様の操作により得たレジストホールパターンの限界解像度(nm)を調べた。

【0049】(5) サーマルフロー特性：上記(1)と同様の操作により得た口径200nmのレジストホールパターンに表1に示す第1の加熱ないし第3の加熱処理を施し、120nmまで縮小させた。このようにして形成した120nmのレジストパターンのフローレート

(1℃当りのレジストパターンサイズの変化量)をnm/℃で測定し、以下の基準で評価した。

◎：5nm/℃未満

○：5nm/℃以上10nm/℃未満

×：10nm/℃以上

【0050】実施例1

水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン75質量部と、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン25質量部の混合物に、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5質量部、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル5質量部、トリエタノールアミン0.2質量部及びフッ素シリコーン系界面活性剤0.05質量部を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490質量部に溶解し、孔径200nmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0051】次に膜厚120nmの反射防止膜(東京応化工業社製、「SWK-EX2」)を設けたシリコンウエーハ(径200mm、厚さ0.72mm)の表面に、スピンナーを用いて上記のポジ型レジスト組成物を塗布し、ホットプレート上に載置し、90℃で90秒間乾燥することにより膜厚500nmのレジスト膜を形成させた。このようにして得たレジスト膜について、感度、レジストパターン形状、解像度を評価したのち、さらに縮小投影露光装置(キャノン社製、「FPA-3000EX3」)を用い、ハーフトーン位相シフトマスクを介してKrFエキシマレーザー光を照射後、110℃で90秒間後加熱露光(PEB)を行ったのち、23℃に保った2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸せきして現像し、30秒間水洗することにより口径250nmのレジストホールパターンを得た。次いで、このようにして得たレジストホールパターンをまず140℃で90秒、続いて150℃で90秒加熱するサーマルフロー処理に付した。これにより縮小したレジストホールパターンのサーマルフロー処理前後のレジストパターン形状を、先に評価したレジスト膜の諸物性ととともに表1に示す。

【0052】実施例2

実施例1のポジ型レジスト組成物に、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2質量部を追加したものを用いる以外は、実施例1と同様にして処理し、微細レジストパターンを形成した。この場合の諸物性を表1に示す。

【0053】実施例3

実施例1において、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンを用いず、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンのみを100質量部用いたこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、これを用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成したのち、まず140℃で90秒、次いで140℃で90秒加熱するサーマルフロー処理を行って微細レジストパターンを得た。この場合の諸物性を表1に示す。

【0054】実施例4

20 実施例3のポジ型レジスト組成物に、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2質量部を追加したものを用いる以外は、実施例3と同様にして処理し、微細レジストパターンを形成した。この場合の諸物性を表1に示す。

【0055】実施例5

実施例1における樹脂混合物の代りに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン70質量部、水酸基の30%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン30質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。次に、このようにして得たポジ型レジスト組成物を用い、実施例1と同様にしてレジストホールパターンを形成させのち、まず130℃で90秒、次いで150℃で90秒加熱するサーマルフロー処理を行うことにより微細レジストパターンを得た。この場合の諸物性を表1に示す。

40 【0056】実施例6

実施例5のポジ型レジスト組成物に、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2質量部を追加したものを用いる以外は、実施例5と同様にして処理し、微細レジストパターンを形成した。この場合の諸物性を表1に示す。

【0057】実施例7

実施例1における樹脂混合物の代りに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン75質量部、水酸基の30%の水素原子がte

rt-ブチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン25質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。次に、このようにして得たポジ型レジスト組成物を用い、実施例1と同様にしてレジストホールパターンを形成させのち、先ず140℃で90秒、次いで150℃で90秒加熱するサーマルフロー処理を行うことにより微細レジストパターンを得た。この場合の諸物性を表1に示す。

#### 【0058】実施例8

実施例7のポジ型レジスト組成物に、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2質量部を追加したものを用いる以外は、実施例7と同様にして処理し、微細レジストパターンを形成した。この場合の諸物性を表1に示す。

#### 【0059】実施例9

\* 実施例1におけるサーマルフロー処理を、140℃で90秒、145℃で90秒及び150℃で90秒加熱することに変えた以外は、実施例1と同様にして微細レジストパターンを得た。この場合の諸物性を表1に示す。

#### 【0060】比較例1

実施例1におけるサーマルフロー処理を、140℃で90秒加熱することに変えた以外は、実施例1と同様にして微細レジストパターンを得た。この場合の諸物性を表1に示す。

#### 10 【0061】比較例2

実施例1において、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルを用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものを用い、実施例1と同様にして得た微細レジストパターンの諸物性を表1に示す。

#### 【0062】

\* 【表1】

例		感度 (mJ/ cm <sup>2</sup> )	レジストパターン形状 現像直後		サ－マルフ ロー処理後	解像度 (nm)	サ－マルフロー処理			
							加熱条件			パターンサ イズ変化量
							第1回	第2回	第3回	
実 施 例	1	40	A	A	180	140℃ 90秒	150℃ 90秒	－	◎	
	2	30	B	A	170	140℃ 90秒	150℃ 90秒	－	◎	
	3	35	A	A	170	140℃ 90秒	140℃ 90秒	－	◎	
	4	30	B	A	170	140℃ 90秒	140℃ 90秒	－	◎	
	5	42	A	A	180	130℃ 90秒	150℃ 90秒	－	○	
	6	40	B	A	170	130℃ 90秒	150℃ 90秒	－	○	
	7	44	A	A	180	140℃ 90秒	150℃ 90秒	－	◎	
	8	40	B	A	170	140℃ 90秒	150℃ 90秒	－	○	
	9	30	A	A	180	140℃ 90秒	145℃ 80秒	150℃ 90秒	◎	
比較例	1	42	A	A	180	140℃ 90秒	－	－	×	
	2	35	A	A	180	140℃ 90秒	150℃ 90秒	－	×	

#### 【0063】

【発明の効果】本発明方法によると、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を小さくすることができ※

※るので、パターンサイズの面内均一性が高く、かつ断面形状の優れた微細レジストパターンを形成させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 増島 正宏  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA18 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
BH04 CC17 FA29  
2H096 AA25 BA11 EA04 GA08 HA01  
5F046 LA18